

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-166146

(43)Date of publication of application : 21.12.1981

(51)Int.Cl.

C07C 53/04
// B01J 31/24

(21)Application number : 55-069526

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 27.05.1980

(72)Inventor : YAMAJI TEIZO

(54) FIXING METHOD OF GASEOUS CARBON DIOXIDE**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain formic acid simply in high yield without using organic amines requiring troublesome post-treating steps, by reacting gaseous carbon dioxide with hydrogen in the presence of a Wilkinson catalyst type rhodium complex as a catalyst and a metallic carbonate.

CONSTITUTION: Gaseous carbon dioxide is reacted with hydrogen at a molar ratio or preferably 1:0.1W10 in an aqueous medium, preferably a mixed system of water with an alicyclic or aromatic hydrocarbon, alcohol, etc., in the presence of a metallic carbonate, e.g. Li_2CO_3 , and a Wilkinson catalyst type rhodium complex, e.g. a compound of the formula (X is anionic ligand and preferably halogen; R_1 , R_2 and R_3 are aliphatic or aromatic groups, and preferably phenyl), as a catalyst to give formic acid industrially and advantageously. The reaction is preferably carried out at 50W250° C and 1,000kg/cm².G.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK OR

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—166146

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 53/04
// B 01 J 31/24

識別記号

庁内整理番号
7188—4H
7059—4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 炭酸ガスの固定化法

山口県玖珂郡周東町差川1418—

2

⑯ 特 願 昭55—69526

⑰ 出 願 人 帝人株式会社

⑱ 出 願 昭55(1980)5月27日

大阪市東区南本町1丁目11番地

⑲ 発 明 者 山路禎三

⑳ 代 理 人 弁理士 前田純博

明 細 書

1. 発明の名称

炭酸ガスの固定化法

2. 特許請求の範囲

- 炭酸ガスと水素とを水性媒体中金属炭酸塩の存在下、ウィルキンソン触媒型ロジウム錯体を触媒として使用し反応せしめることを特徴とする炭酸ガスを触媒として固定化する方法。
 - 該反応を40～300℃の温度で行う第1項記載の方法。
 - 該金属炭酸塩が周期律表第1族金属の炭酸塩である第1項又は第2項記載の方法。
3. 発明の詳細な説明

本発明は炭酸ガスの固定化に関するものである。更に詳細に説明すると炭酸ガスと水素とを特定のロジウム錯体を触媒として使用し反応せしめて触媒を製造することを特徴とする炭酸ガスの固定化法に関するものである。

従来、炭酸ガスを固定化し、触媒を製造する

方法としては、(I) J. Organometal Chem 80

027 (1974) 記載された四塩化チタン—マグネシウム—テトラヒドロフラン系中で、先ずマグネシウムと水素とを反応せしめて MgH_2 を形成せしめ、これに炭酸ガスを導入し、触媒マグネシウムとして、固定化を行う方法、(II) Chemistry Letters (1975) 第863頁に記載された炭酸ガスと水素とを、水媒体中パラジウム触媒、あるいは、ロジウム触媒、とトリエチルアミンの如き有機アミンの存在下、触媒アミン塩として固定する方法等が知られている。

前記(I)の方法は、炭酸ガスと水素の両者の存在下では触媒は生成せず、一旦水素を導入したのち、炭酸ガスを導入しなければならず、このため工程が煩雑となり工業的プロセスとしては適さないこと、更に(II)の方法は、有機アミンを大過剰に用いるため、溶媒の回収の後の分離の問題、有機アミンの加熱分解等による生成物の汚れの問題等工業的見地からの問題が大きい。

本発明の目的は、炭酸ガスと水素とから直接

織酸を製造し得る方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、有機アミンの如き反応後の目的物の回収、溶媒の回収処置に悪影響を及ぼす試料を使用しないで織酸を製造する方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、ロジウム化合物を触媒的に作用せしめて触媒当りの収率が高い織酸の製造方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、以下の説明から明らかとなるであろう。

前記本発明の目的は、炭酸ガスと水素とを水媒体中金属炭酸塩の存在下ウィルキンソン型ロジウム錯体を触媒として使用し反応せしめることにより達成され、該ロジウム錯体当りの収率が高く、有機アミンを使用しないで織酸を製造し得ることがわかった。

かかる本発明の方法では、有機アミンを使用しないでよいため反応後の反応混合物からの目的物の分離・媒体の回収は容易且つ簡単で且つ高収率で織酸を製造することが可能である。

一般にモル比で炭酸ガス1に対し、水素は0.04以上、好ましくは0.08以上、特に好ましくは0.1以上であり、上限は炭酸ガス1に対し100以下、好ましくは50以下、特に好ましくは10以下である。

本発明における炭酸ガスと水素との反応は、水媒体中で行なわれるが、前記ロジウム錯体は一般的に水に溶性であり、水のみを媒体として使用した場合そのほとんどは水中に分散乃至懸濁した状態で使用するのが好ましい。この場合反応条件下では、ロジウム錯体は、少くとも一部が水に溶融して触媒として作用しているものと思料される。

しかし、媒体として水に例えばベンゼン、トルエンの如き油性の芳香族炭化水素を混合し、全体として不均系懸濁液の状態で反応せしめると、ロジウム錯体は就して油性媒体には可溶性であるので、この場合にはロジウム錯体は油性媒体に溶解した状態で反応する。従つて本発明の反応は、水は媒体として必要であるが、ロジウム

錯体の如く、有機アミンの存在では、周期律表第VI族の遷移金属のほとんどは CO_2 と H_2 の反応により、織酸が生成することを示唆しているが、予想に反し、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩の存在下では、例えば $\text{CoH}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ の如き遷移金属触媒は全くこの反応を進行せしめることなく役立たない。

これに対し、本発明において使用するウィルキンソン触媒型ロジウム錯体は、金属炭酸塩と組合せることにより、有機アミンを使用することなく炭酸ガスと水素とから織酸が生成し、しかもロジウム錯体が触媒的に作用し高収率で織酸が得られる。

本発明方法に用いられる炭酸ガス及び水素は通常工業的に得られるものであれば如何なるものであつても特に問題はない。水素及び炭酸ガスはそれぞれ単独に反応系に導入してもいいが、両者を混合ガスとして導入してもよい。本発明における CO_2 と H_2 の割合は、特に限定はないが

錯体の溶解度を高め反応を促進するために、必要な他の媒体を混合して使用することは望ましいことである。かかる他の媒体としては、水に可溶性であつてもまた不溶性であつてもよく、反応条件下で液状を呈するものであればよい。

かかる媒体としては、脂肪族一、防護族一または芳香族一炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、エステル類、アルコール類などが挙げられるが、就中脂肪族一または芳香族一炭化水素、エーテル類、アルコール類が好ましい。

本発明における媒体としては、前述した如く水単独であつても何等差支えないが、これに前記した如き他の媒体を混合して使用する場合は、水に対し重量で0.1%以上、好ましくは0.2%以上、特に好ましくは1%以上であり、一方上限は1000倍以下、好ましくは200倍以下特に好ましくは100倍以下が適当である。

一方水媒体の使用量は、本発明の反応条件下において反応系が流動性を呈し、気体の炭酸ガスと水素ガスが良好に接触し得るに充分な範囲

であればよく、好ましくは、ロジウム錯体及び金属炭酸塩の少くとも一部が溶解し反応に充分作用する程度にあればよい。

本発明方法において触媒として使用されるロジウム錯体はウィルキンソン型触媒として知られているものであり、一般式 $RhX(P-\overset{R_1}{\underset{R_2}{\text{R}}})_2$ [ここでXはアニオン配位子であり、カルボン酸塩、ハロゲン酸塩又は水素 (H^+) から選ばれる。また R_1, R_2, R_3 は同一又は異なる脂肪族、脂環族、或いは芳香族基を示す。] で表われる。

就中好ましい例としてはアニオン配位子がハロゲンであり、 R_1, R_2 及び R_3 が芳香族（殊にフェニル）であるロジウム錯体が挙げられる。

かかるロジウム錯体の具体例として $RhCl(PPh)_3$, $RhH(PPh)_3$, $Rh(OH_2O)(PPh)_3$ が挙げられるが、

本発明におけるロジウム錯体の使用量は、水溶液グラム(%) 当り 10^{-8} mol 以上、好ましくは 5×10^{-8} モル以上、特に好ましくは 10^{-7} モル以上が好適であり、その上限は溶解度、経済性などの点により自ら制限される。

50℃以上であり、一方300℃以下、好ましくは250℃以下が適当である。

さらに本発明においてこの反応に用いられる圧力は、一般に常圧以上が用いられる。減圧においても反応は進行するが、反応速度はおそく得策とは言えない。加圧における圧力としては上限は特にないが、一般に1000 kg/cm² 以下が装置及び運転コスト等の経済的な理由から好まれる。

反応は連続法においても、バッチ法においても、間歇法においても実施することができる。

以下実施例を掲げ本発明方法を詳述する。

実施例1～12及び比較例1～6

触媒、水、炭酸塩、溶液を内容積70 ml のハステロイ製のオートクレーブに仕込み、空気を反応ガスで置換し、温度、圧力を所定の条件とし、反応を行つた。生成した銀は常法により分離し、銀アルカリ滴定により生成した銀の量を測定した。結果を第1表に示す。

本発明の方法においては、ロジウム錯体単独では反応は実質的に起らず、金属炭酸塩の存在により反応が進行し、ロジウム錯体は触媒的に作用する。

かかる金属炭酸塩としては、少なくとも一部が水に可溶性のものが好ましく、水溶液中でアルカリ性を呈するものが好ましい。特に周期律表第1族、第2族金属の炭酸塩が好ましく、その例としては Li_2CO_3 , $LiHCO_3$, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, K_2CO_3 , $KHCO_3$, $CaCO_3$, $BaCO_3$, $SrCO_3$ が挙げられるが就中第1族金属の炭酸塩殊に Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 が適当である。

これら金属炭酸塩は、水溶液1重量部に対し 10^{-4} 重量部以上、好ましくは 10^{-3} 重量部以上、特に好ましくは 5×10^{-3} 重量部以上使用するのが有利である。上限は水溶液1重量部に対し1重量部、好ましくは0.5重量部が望ましい。

本発明の反応は、好ましい反応速度で進行させるためには、高められた温度で実施するのが有利である。好ましいのは40℃以上、特に

比較例1～6

実施例と同様にして実験を行い各種触媒を用いて行つた結果を第1表に合せて示した。

第 1 表

実施例	触媒 (g)	炭酸塩 (g)	H ₂ O (g)	溶媒 (ml)	温度 (°C)	圧力 (kg/cm ²)	CO ₂ /H ₂ 比	反応時間 (hr)	生成物/触媒 (モル当り)
実施例 1	RhCl ₃ (Ph) ₃ 0.095	Na ₂ CO ₃ 1.0	9.0	ベンゼン 10	100	50	1/1	3	134
" 2	"	"	"	"	"	"	"	1	106
" 3	"	"	"	"	50	"	"	3	21.2
" 4	"	"	"	"	100	"	1/4	"	84.2
" 5	"	"	"	"	"	"	4/1	"	120
" 6	"	"	"	"	"	115	5.5/6	"	173
" 7	"	"	"	"	"	20	1/1	"	147
" 8	"	NaHCO ₃ 0.792	"	"	100	50	"	"	82
" 9	"	K ₂ CO ₃ 0.944	"	"	"	"	"	"	116
" 10	"	Na ₂ CO ₃ 1.0	"	エタノール 10	"	"	"	"	155
" 11	RhH(Ph) ₃ 0.115	"	"	ベンゼン 10	"	"	"	"	40
" 12	Rh(ACO)(Ph) ₃ 0.0948	"	"	"	"	"	"	"	53
比較例 1	RhCl ₃ (Ph) ₃ 0.095	"	9.0	ベンゼン 10	100	50	1/1	3	0
" 2	Rh ₂ (ACO) ₃ 0.0442	Na ₂ CO ₃ 1.0	9.0	"	"	"	"	"	6.0
" 3	Rh(OCO ₂)(CO)(Ph) ₃	"	"	"	"	"	"	"	0
" 4	RhO ₂ (CO)(Ph) ₃	"	"	"	"	"	"	"	0
" 5	COO ₂ (Ph) ₃	"	"	"	"	"	"	"	0
" 6	NiCl ₂ (Ph) ₃	"	"	"	"	"	"	"	0

表中 φ はフェニル基を示す。